

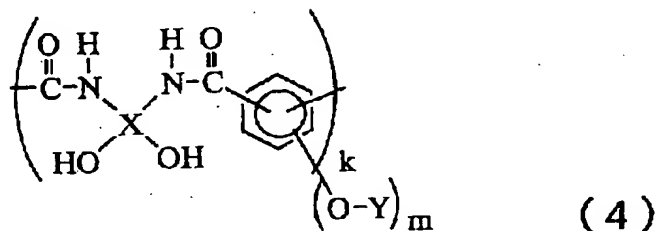
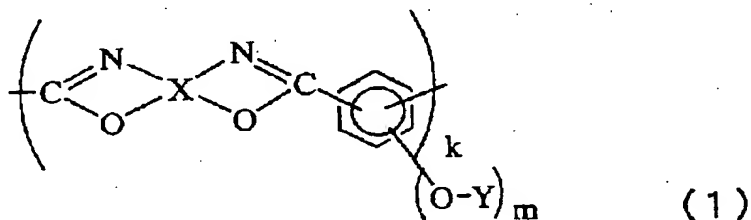
ABSTRACT

PROBLEMS

To provide a resin composition for a semiconductor interlayer insulating film having excellent thermal resistance and electrical properties of low dielectric constant.

CONSTITUTION

An interlayer insulating film resin composition for semiconductor multi-layer wiring which consists of a fluorine-containing polybenzoxazole containing structural units represented by general formula (1), and a process for producing an interlayer insulating film resin composition for semiconductor multi-layer wiring in which a fluorine-containing polyhydroxyamide containing structural units represented by general formula (4) is coated and heated for ring closure to form the above structure.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-316853

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 79/04

C 0 8 L 79/04

B

C 0 8 G 73/22

C 0 8 G 73/22

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-125498

(22) 出願日 平成9年(1997)5月15日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 渡邊 毅

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 大島 利行

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

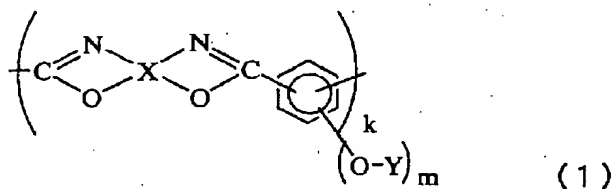
(54) 【発明の名称】 半導体多層配線用層間絶縁膜樹脂組成物及び該絶縁膜の製造方法

(57) 【要約】

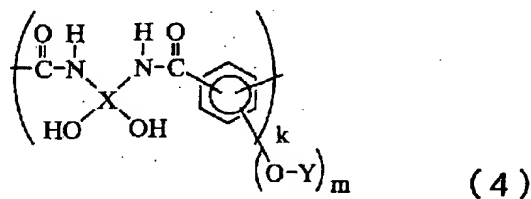
【課題】 耐熱性ととも到低誘電率で電気特性に優れた半導体層間絶縁膜用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜樹脂組成物であり、また、一般式 (4) で表される構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミドを塗工し、加熱閉環して、前記の構造とすることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜の製造方法。

【化 1】



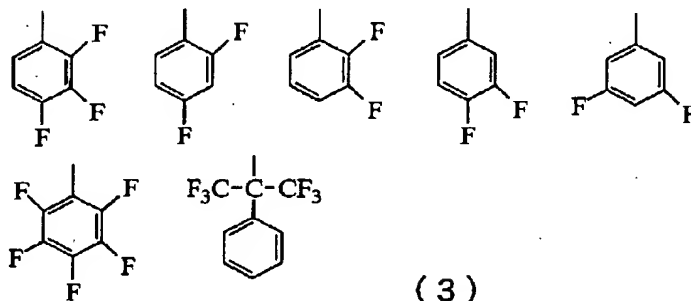
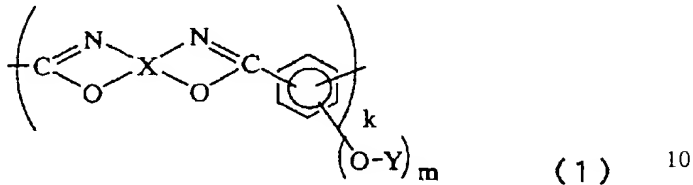
【化 4】



【特許請求の範囲】

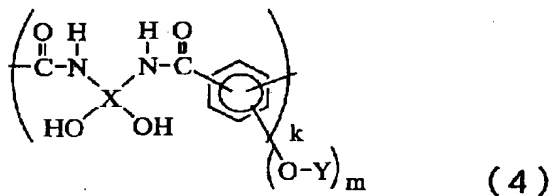
【請求項1】 一般式(1)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜樹脂組成物。

【化1】



【請求項2】 一般式(4)で表される構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミドを塗工し、加熱閉環して、一般式(1)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールの構造とすることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜の製造方法。

【化4】



(式中X及びYは、上記一般式(1)、(2)で表される)

【発明の詳細な説明】

【0001】

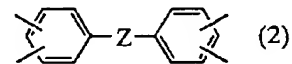
【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体多層配線用低誘電率有機層間絶縁膜樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体などの電子材料に用いられる保護膜や絶縁膜に適した樹脂が、盛んに研究されている。優れた耐熱性と電気特性を有するポリイミド系樹脂もその一つであり、従来の二酸化シリコンを用いた無機絶縁膜と比べて高い平坦性を有し、低誘電率のため高信号速度を要求される多層配線構造を有する半導体素子の配線間の層間絶縁膜に検討されている。しかしながら、従来から良く知られているポリイミドでは、電子機器の高密度化、高性能化に伴い要求される耐熱性、耐湿性電気特性

(一般式(1)中、Xは一般式(2) (ここでZはなくてもよいし、またはO、S、SO₂、CO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂である。)を示し、Yは群(3)から選ばれた1種以上の基を示す。また、mは1~4の整数である。)

【化2】



(ただし、ベンゼン環からN及びOへの結合はo-位)

【化3】

(3)

を十分に満足させることができない。

【0003】

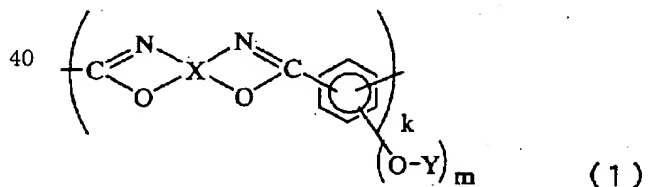
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、耐熱性ととも到低誘電率で電気特性に優れた半導体層間絶縁膜用樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

30 【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式(1)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールからなることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜樹脂組成物であり、また、一般式(4)で表される構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミドを塗工し、加熱閉環して、前記の構造とすることを特徴とする半導体多層配線用層間絶縁膜の製造方法である。

【0005】

【化1】



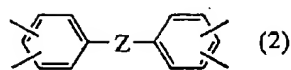
(一般式(1)中、Xは一般式(2) (ここでZはなくてもよいし、またはO、S、SO₂、CO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂である。)を示し、Yは群(3)から選ばれた1つ以上の基を示す。また、mは1~4の整数である。)

【0006】

3

4

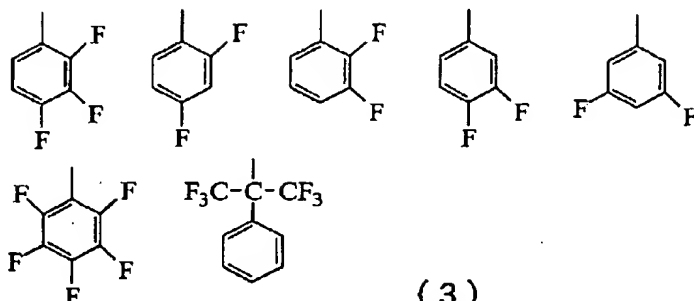
【化2】



* (ただし、ベンゼン環からN及びOへの結合はo-位)

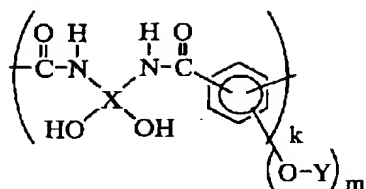
【0007】

【化3】



【0008】

【化4】



(4)

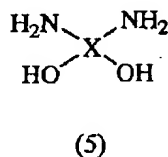
(式中X及びYは、上記一般式(1)、(2)で表される)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、含フッ素ポリベンゾオキサゾールは一般式(5)(式中Xは(2)で表される。)で表されるビス(アミノフェノール)化合物と一般式(6)で表されるジカルボン酸を縮合閉環反応させることで得られる。

【0010】

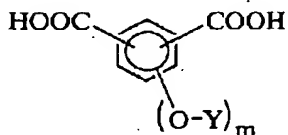
【化5】



(5)

【0011】

【化6】



(6)

【0012】一般式(5)で表されるビス(アミノフェノール)化合物の例としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-

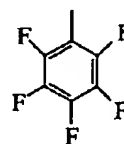
(3)

アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを挙げることができる。一般式(6)で表されるジカルボン酸化合物の例としては、2-フルオロイソフタル酸、4-フルオロイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、4-フルオロフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、3,4,5,6-テトラフルオロフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸の化合物をパーフルオロエチルアルコール、パーフルオロプロピルアルコール、パーフルオロブチルアルコール、パーフルオロペンチルアルコール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブタノール、2-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,6-ジフルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、2,3-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオロフェノール、2,3,4-トリフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-フェニル-2-プロパノールと反応させて得られるジカルボン酸を挙げることができる。特に群

(3)の中でも化合物(7)(8)に示される置換基を導入した場合、撥水性が高くなり、耐吸湿性の向上、誘電率の低下が見られる。

【0013】

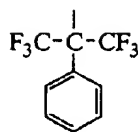
【化7】



(7)

【0014】

【化8】



(8)

【0015】ポリヒドロキシアミドの合成方法としては公知の酸クロライドを用いる方法や、活性化エステルを用いる方法などがありいずれの方法を用いても合成可能である。例えば、活性化エステルを用いる方法は次のようである。前記の酸成分と1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを適当な条件で反応させることにより活性化エステルを合成し、それとビス（アミノフェノール）化合物を有機溶媒中、適当な温度、好ましくは50～100℃の条件で反応させることにより含フッ素ポリヒドロキシアミドを合成することができる。これを更に加熱脱水閉環することにより含フッ素ポリベンゾオキサゾールを得ることができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

3-フルオロフタル酸1.84gと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール（以下HBTと略記する。）2.70gをN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する。）19.4mlに溶かしながらジシクロヘキシルカルボジイミド（以下DCCと略記する。）溶液（DCC 4.1gをNMP 8.1gに溶かしたもの。）を0～5℃で滴下しながら反応させた後、室温にもどし24時間攪拌する。得られた化合物とペンタフルオロフェノール1.84gにジメチルアセトアミド（以下DMAcと略記する。）/トルエン（15ml/5ml）の混合溶媒を加え、溶解させる。それにK₂CO₃を1.38g加え、窒素雰囲気下140℃で3時間反応させる。得られた溶液に2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（以下BisAPAFと略記する。）3.51gとNMP 220mlを加え、窒素雰囲気下で80℃2時間反応させる。反応溶液はイソプロピルアルコール/水（200ml/400ml）の混合溶媒に加えて洗浄し、乾燥後ポリヒドロキシアミドを得た。その後得られたポリマーをDMAcに溶かし、濃度20wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液をスピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、120℃で10分、150℃で30分、300℃で30分オープンで乾燥させる。この乾燥により含フッ素ポリヒドロキシアミドを加熱脱水閉環し、膜厚

約9μmの含フッ素ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

【0017】実施例2

2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸2.38gと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール（以下HBTと略記する。）2.70gをN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する。）19.4mlに溶かしながらジシクロヘキシルカルボジイミド（以下DCCと略記する。）溶液（DCC 4.1gをNMP 8.1gに溶かしたもの。）を0～5℃で滴下しながら反応させた後、室温にもどし24時間攪拌する。得られた化合物と1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-フェニル-2-プロパノール2.44gにDMAc/トルエン（15ml/5ml）の混合溶媒を加え、溶解させる。それにK₂CO₃を1.38g加え、窒素雰囲気下140℃で3時間反応させる。得られた溶液にBisAPAF 3.51gとNMP 220mlを加え、窒素雰囲気下で80℃2時間反応させる。反応溶液はイソプロピルアルコール/水（200ml/400ml）の混合溶媒に加えて洗浄し、乾燥後ポリヒドロキシアミドを得た。その後得られたポリマーをDMAcに溶かし、濃度20wt%の溶液になるように調製した。得られた溶液をスピナーを用いて回転数1000rpmでウェハー上に塗布し、120℃で10分、150℃で30分、300℃で30分オープンで乾燥させる。この乾燥により含フッ素ポリヒドロキシアミドを加熱脱水閉環し、膜厚約8μmの含フッ素ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

【0018】比較例1

ジカルボン酸として実施例1で得られたものの代わりに3-フルオロフタル酸を用いて、実施例1の方法と同様にポリヒドロキシアミドを得た。得られたポリマーから実施例1と同様にして膜厚約11μmの含フッ素ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

【0019】比較例2

ジカルボン酸として実施例2で得られたものの代わりに2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸を用いて、実施例3の方法と同様にポリヒドロキシアミドを得た。得られたポリマーから実施例1と同様にして膜厚約11μmの含フッ素ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

【0020】実施例1、2、及び比較例1、2で得られたフィルムの誘電率（1MHz）、熱重量分析（空気中、昇温速度10℃/分）の測定結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

表1 PBOフィルムの誘電率及び熱重量分析

PBOフィルム	誘電率	10%重量減少温度 (℃)
実施例1	2.6	505
実施例2	2.5	480
比較例1	2.9	508
比較例2	2.7	492

【0022】

【発明の効果】本願発明による含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシ
アミドは非常に低誘電率であり、得られるフィルムは耐
熱性の点では、同等かあるいは少し低くなっているが、

充分耐熱性に優れたものである。本発明は低誘電率で、
耐熱性の優れた半導体用層間絶縁膜を与える。電子材料
の絶縁膜として極めて有用であり、該技術分野で多くの
貢献をなすものといえる。